

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-102936

(43)Date of publication of application : 07.09.1978

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C08J 7/04
// G02B 1/10

(21)Application number : 52-018485

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1977

(72)Inventor : KAMATA KAZUMASA
KUSHI KENJI
YOSHIHARA KEISUKE
NAKAMOTO HIDEO

(54) COATING COMPOSITION AND PREPARATION OF ABRASION RESISTANT SYNTHETIC RESIN MOLDED ARTICLE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a synthetic resin molded article having excellent abrasion resistance, surface smoothness and flexibility, by coating the surface of a molded article with a composition composed of a specific mixture of polyfunctional (meth)acrylate monomers, an organic solvent, and a photosensitizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

昭53—102936

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)9月7日

C 09 D 5/00

24(3) D 62

6737—48

C 08 J 7/04 //

24(3) C 9

7365—48

G 02 B 1/10

25(5) K 111

6365—47

104 A 7

7244—23

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗性合
成樹脂成形品の製造方法

⑭発明者 吉原慶祐

横浜市神奈川区神大寺町957—
2

⑮特 願 昭52—18485

同

中本英夫

⑯出 願 昭52(1977)2月22日

名古屋市千種区猪高町榎木67—
7

⑰発明者 釜田和正

⑰出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋二丁目8番地

同

串憲治

⑱代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

大竹市黒川3丁目3—2—401
大竹市黒川3丁目2—1

明 細 書

1. 発明の名称

被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗
性合成樹脂成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) /分子中に3個以上のアクリロイルオキシ
基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有
する多官能単量体30～98重量%と/分子
中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又は
メタアクリロイルオキシ基を有する2官能単
量体70～2重量%とからなる単量体混合物
[A] 5～90重量部と、該単量体混合物[A]
と混合して均一な溶液を形成する少なくとも
1種の有機溶剤[B] 95～10重量部と光増
感剤[C] 0～10重量部(前記単量体混合物
[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に
対し)とよりなり、活性エネルギー線照射に
より重合可能な被覆材組成物。

- (2) 有機溶剤が常圧で50℃以上200℃以下

の沸点のものである特許請求の範囲第(1)項に
記載の被覆材組成物。

- (3) 有機溶剤が25℃において10センチポイ
ズ以下の粘度を有するものである特許請求の
範囲第(1)項又は第(2)項記載の被覆材組成物。

- (4) 光増感剤の添加量が0.01～10重量部、
活性エネルギー線が紫外線である特許請求の
範囲第(1)項記載の被覆材組成物。

- (5) 被覆材組成物が25℃において、10セ
ンチポイズ以下の粘度を有するものである特
許請求の範囲第(1)項記載の被覆材組成物。

- (6) /分子中に3個以上のアクリロイルオキ
基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有
する多官能単量体30～98重量%と/分
子中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又
メタアクリロイルオキシ基を有する2官能
量体70～2重量%とからなる単量体混合
[A] 5～90重量部と、該単量体混合物[A]
と混合して均一な溶液を形成する少なくと
1種の有機溶剤[B] 95～10重量部と光

感剤[C] 0~10重量部(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に對し)とよりなる被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に膜厚1~30μmの架橋硬化被覆を形成させることを特徴とする耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (7) 1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する多官能単量体30~98重量%と1分子中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する2官能単量体70~2重量%とからなる単量体混合物[A] 5~90重量部と、該単量体混合物[A]と混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤[B] 95~10重量部と光増感剤[C] 0~10重量部(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に對し)とよりなる被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、塗布した被覆中に含ま

れる有機溶剤の50重量%以上を揮発遠散させた後、これに活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に膜厚1~30μmの架橋硬化被覆を形成させることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (8) 有機溶剤が常圧で沸点50℃以上200℃以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。
- (9) 光増感剤の添加量が0.01~10重量部であり、活性エネルギー線が紫外線であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。
- (10) 被覆材組成物が25℃で10センチポイズ以下の粘度を有するものであり、これを浸漬塗布法によつて合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化被覆の膜厚が1~9μmであることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

法。

- (11) 合成樹脂成形品がメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはポリアリルジグリコールカーボネート樹脂成形品であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塗布作業性、均一な被膜形成性ならびに貯蔵安定性に極めて優れ、かつ耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性、耐久性ならびに基材との密着性に優れた架橋硬化被覆を形成しうる被覆材組成物及びそれを用いた耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品の製造方法に関する。

ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリステレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂(AS樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(ABS

樹脂)、ポリエステル樹脂などから製造された合成樹脂成形品はガラス製品に比較して軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、安価で成形加工が容易であるなど種々の利点を有しており、有機板ガラス、照明器具カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、反射鏡、鏡などの光学的用途、看板、ディスプレイなどの装飾的用途、あるいはネームプレート、ダストカバー、ケース、自動車部品など多くの分野でその用途開発が進められている。

しかしこれらの合成樹脂成形品はその表面の耐摩耗性が不足しているため成形品の輸送中、部品の取付時あるいは使用中に他の物体との接触、衝突、引っかかりなどの作用によつて表面が損傷を受け製品歩留を低下させたり、美観が損なわれたりする。特に成形品の用途がカメラ、虫メガネなどの光学用レンズ、ファッショングラス、サングラス、矯正用レンズなどの眼鏡用レンズあるいは窓ガラス、装飾用のケース、カバー、時計用レンズ、反射鏡、鏡などの場合に

は、その表面に発生する損傷はその商品価値を著しく低下させたり、短時間で使用不能となるので、表面の耐摩耗性を改良することが強く要求されている。

このような合成樹脂成形品の欠点を改良する方法が従来より種々検討されてきており、例えばその1つとして合成樹脂成形品の表面にシリコン系被覆材あるいはメラミン系被覆材を塗布し、加熱硬化処理するいわゆる熱硬化型の架橋硬化被膜を合成樹脂成形品の表面に形成させる方法がある。しかしこれらの方法は熱硬化型であるために被覆材の貯蔵安定性が良くないばかりでなく、架橋硬化被膜を形成させるのに高温で長時間加熱する必要があり、そのために作業性、生産性も悪く、更に架橋硬化処理をした後においても、徐々に硬化反応が進行するために製品化した後の架橋硬化膜にクラックが発生したり、基材との界面に亀裂を生じ基材との密着性が低下したり、又耐水性、耐候性などの性能上の欠点がある。

アクリレート単量体が活性エネルギー線照射による架橋硬化重合性に優れ、かつそれが合成樹脂成形品の表面の耐摩耗性を改良しうる架橋硬化膜形成用素材として有効であることを見出し多くの提案を行なつてきた(特公昭48-42211号、同49-12886号、同49-22951号、同49-14859号、及び同49-22952号公報)。

これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を架橋硬化性被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させる方法は前記の熱硬化型の被覆材を用いて、加熱処理によつて架橋硬化被膜を形成させる方法に比べ、被覆材の貯蔵安定性も良く、活性エネルギー線を照射して重合架橋硬化せしめるので、常温で分あるいは秒オーダーの短時間で架橋硬化被膜を形成させることができ、生産性の面でも優れており、かつ性能的にも耐摩耗性に優れ、硬化膜の経時変化もなく、耐水性、耐候性ならびに基材との初期密着性に優れるなど多くの利

点をもつた方法として、分子中に重合性のエチレン性不飽和基を2個以上有する多官能のアクリレートあるいはメタアクリレート単量体を架橋硬化被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面でラジカル重合によつて架橋硬化被膜を形成させる方法がある。

従来このような多官能の(メタ)アクリレート(アクリレート又はメタアクリレートの意、以下同じ)単量体は活性エネルギー線照射による重合活性が優れているので、速乾性のインキ用素材として、米国特許第3,661,614号、同第3,551,311号、同第3,551,246号あるいは英国特許第1,198,259号明細書などに提案されており、又これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を合成樹脂成形品の表面改質材としての応用に関しては米国特許第3,552,986号、同第2,413,973号あるいは同第3,770,490号明細書などに提案されている。

一方、本出願人らも早くより多官能の(メタ)

点を有している。

しかし反面次のような問題点もあることが判明している。すなわち多官能の(メタ)アクリレートは常温で高粘度のものが多く、しかも合成樹脂成形品の表面耐摩耗性の改良に対して有効なものが高粘度となり、それにつれて被覆材の塗布作業性も悪くなり、耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成させることと被覆材の塗布作業性とのバランスをとることが極めて困難である。このために被覆材の塗布方法が限定されるばかりでなく、表面平滑性に優れた均一な架橋硬化被膜を形成させたり、膜厚の薄い硬化膜が要求されたりする場合には、極めて煩雑な操作を必要とし、成形品の形状によつては不可能の場合もある。

更に本発明者らが詳細な検討を行なつたところ、単に多官能の(メタ)アクリレート単量体を被覆材として合成樹脂成形品の表面に通常の方法で塗布し、活性エネルギー線を照射して架橋硬化させた被膜は成形品にくり返し変形を加

えた場合、架橋硬化膜に微細なクラックを生じ、それが原因となつて成形品自体の強度が低下すること、及び温水浸漬→冷水浸漬→高温乾燥よりなる苛酷なくり返し試験を行なうと架橋硬化膜の基材との密着性が大巾に低下することなど最終商品の耐久性に重要な問題点があることが判明した。

前述の如く、多官能の(メタ)アクリル単量体を被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して得られる表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は改良すべき多くの問題点を残しており、有用な利点があるにもかかわらず今だに実用化に至っていないのが現状である。

本発明者らはこのような状況に鑑み、上記した問題点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、多官能の(メタ)アクリレート単量体、有機溶剤及び光増感剤を特定の割合に配合させた被覆材組成物を用い、かつこれを合成樹脂成形品の表面に塗布し、特定の条件下で活性エネルギー

線を照射して特定の厚み範囲を有する架橋硬化被膜を形成させた場合に限り、被覆材の塗布作業性、均一な被膜形成性ならびに貯蔵安定性に優れ、かつ耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに密着性に優れるなど各種性能にバランスのとれた合成樹脂成形品が得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する多官能単量体3.0~98重量%と1分子中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する2官能単量体7.0~2重量%とからなる単量体混合物[A]5~90重量部と該単量体混合物[A]と混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤[B]9.5~10重量部と光増感剤[C]0~10重量部(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に対し)とよりなり、活性エネルギー線照射により重合可

能な被覆材組成物及びこの組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布した後、これに活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に膜厚1~30μの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品の製造方法に関するものである。

すなわち本発明は

- 1) 3官能以上の(メタ)アクリレート単量体、2官能の(メタ)アクリレート単量体、有機溶剤及び光増感剤を特定の割合に配合させた新規な被覆材組成物及び
- 2) 合成樹脂成形品の表面に前記1)の被覆材組成物を塗布した後、これに特定条件の下に活性エネルギー線を照射することによつて合成樹脂成形品の表面に特定膜厚の架橋硬化被膜を有する成形品を得ること。

の2つの要素より構成されているところに最大の特徴があり、これによつて初めて本発明の目的である塗布作業性、均一な被膜形成性ならびに貯蔵安定性に優れた被覆材組成物を用い、耐

摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに密着性に優れた透明な被膜を有する合成樹脂成形品が得られるのであつて、前記1)及び2)の構成要素の1つでも各成分の種類、配合割合が異なつたり、あるいは規制条件以外にはずれた場合には本発明の目的は達成されない。

まず本発明の最も重要な構成要素である新規な被覆材組成物は、1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を含有する多官能単量体3.0~98重量%と1分子中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を含有する2官能単量体7.0~2重量%とからなる単量体混合物[A]5~90重量部と、この単量体混合物[A]と混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤[B]9.5~10重量部と光増感剤[C]0~10重量部(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計量100重量部に対し)とから構成されており、これら各成分

の相互作用によつて塗布作業性、均一な被膜形成性ならびに貯蔵安定性に優れ、かつ耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに基材との密着性に優れた透明な架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物である。

1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する多官能単量体は活性エネルギー線の照射によつて形成される架橋硬化被膜に高度の耐摩耗性を付与するのに必要不可欠であり、単量体混合物[A]中の割合が30~98重量%の範囲に、好ましくは40~96重量%の範囲あることが必要である。単量体混合物[A]中の割合が30重量%未満の場合には十分な耐摩耗性を有する架橋硬化被膜が得られず、また98重量%をこえると耐摩耗性の面では問題ないが、架橋硬化被膜の可撓性ならびに基材との密着性が低下するためクラックの発生あるいは膜はげなどの好ましくない現象を生ずる。この3官能以上の多官

能単量体は1種を単独で使用してもよく、又上記の組成範囲内で2種以上混合して使用してもよい。

1分子中に2個のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する2官能単量体は架橋硬化被膜の基材に対する密着性を高め、被膜に可撓性を与え耐久性を増大させるために必要であつて、単量体混合物[A]中の成分割合としては70~2重量%の範囲にある必要があり、より好ましくは60~4重量%の範囲である。組成中の割合が70重量%をこえると硬化被膜の耐摩耗性が劣り、一万2重量%未満の場合には可撓性に劣り、基材に変形歪を加えたときに硬化被膜にクラックが発生し、基材との密着性も低下するので好ましくない。この2官能単量体も1種を単独で使用してもよく、また上記組成範囲内であれば2種以上混合して使用してもよい。

1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能単量体及び2個の(メ

タ)アクリロイルオキシ基を有する2官能単量体としては種々のものを用いるが、特に1分子中の各(メタ)アクリロイルオキシ基間を結合する基が30個以下好ましくは20個以下の炭素原子を有する炭化水素残基又はエーテル結合を1~2個を有する炭化水素残基である単量体が望ましい。これら炭化水素残基の炭素数が30個より多い多官能単量体より形成される架橋硬化被膜は耐摩耗性ならびに基材に対する密着性が低下する傾向が認められるので好ましくない。

使用しうる多官能単量体は通常アクリル酸又はメタクリル酸あるいはそのハロゲン化物又は低級アルキルエステルと2個以上の多価アルコール又は分子中に1~2個のエーテル結合を有する2個以上の多価アルコールとの付加反応、脱ハロゲン化反応、脱アルコール反応などによつて合成することができる。

出発原料として用いうる2個以上の多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、

1,4ブタンジオール、1,6ヘキサンジオール、プロピレングリコール、1,3ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタグリセロール、ペンタエリスリトールなどがあり、又エーテル結合を有する多価アルコールとしては、ジエチレングリコール、ジペンタエリスリトール、ジグリセロールなどがある。

本発明を実施するに際して用いられる前記多官能単量体の特に好ましい具体例を挙げると、3官能以上の多官能単量体としてはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが

あり、2官能単量体としてはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどがある。

以上が本発明に使用する被覆材組成物の1成分を構成する単量体混合物[A]についての必要不可欠な構成成分であるが、もし必要があればこの構成条件が満たされる範囲内において、形成される架橋硬化被膜に制電性、防蝕性あるいはその他の機能を付与する目的で、これら多官能単量体と共重合可能でかつ活性エネルギーで重合活性のある他の1官能のビニル系単量体の少なくとも1種を50重量%以下併用してもよい。これらの単量体としては(メタ)アクリル酸エステルの第4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル(メタ)ア

クリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

本発明に使用する被覆材組成物を構成する単量体混合物[A]と混合して使用する有機溶剤[B]は被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布する場合の塗布作業性、均一な塗布被膜形成性あるいは貯蔵安定性に極めて好ましい効果を付与するばかりでなく、架橋硬化被膜の基材に対する密着性を飛躍的に増大させる作用を有している。例えば架橋硬化被膜を形成させて表面の耐摩耗性を改良した合成樹脂成形品を、温水浸漬→冷水浸漬→高温乾燥よりなる苛酷なくり返し試験を数回行なつた後においても架橋硬化被膜の基材との密着性の低下はなく、更に成形品にくり返し変形を加えた場合においても表面の架橋硬化被膜にクラックの発生が認められず、耐水性、耐熱性あるいは耐久性に優れた架橋硬化被膜が形成されることが判明した。これは全

くおどろくべきことであり、その理由については明確ではないが、有機溶剤の基材ならびに多官能単量体に対する微妙な相互作用、均一でかつ表面平滑性に極めて優れた架橋硬化被膜が形成されたこと、あるいはこれらの相乗作用などがその理由の一つとして推定される。

従来、多官能の(メタ)アクリレート単量体を合成樹脂成形品その他の物体の表面に塗布し活性エネルギー線を照射して架橋硬化被膜を形成させる方法においては、重合による架橋硬化反応が非常に速いため、多官能の(メタ)アクリレート単量体に有機溶剤を併用することは、架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存したり、硬化膜の表面平滑性を損なう可能性が強いため、むしろ有機溶剤を使用しない方向でのみその検討が進められてきた。

本発明者らは有機溶剤併用による塗布作業性の利点を有効に生かすべくこの点に関して詳細な検討を重ねた結果、有機溶剤が次のような条件を満たしている場合に初めて使用可能となり、

そればかりか、むしろ前記した如き架橋硬化被膜の密着性あるいは耐久性に全く予想外の効果があることを見出した。

すなわち、使用する有機溶剤は

- 1) 多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物[A]と混合して均一な溶液を形成する。
- 2) 常圧での沸点が50℃以上200℃以下であること。
- 3) 常圧での粘度が10センチポイズ以下であること。
- 4) 多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物[A]5~90重量部に対して95~100重量部(合計100重量部)の割合で使用すること。

等の条件を満たす必要がある。先ず多官能の(メタ)アクリレート単量体混合物[A]と均一な溶液を形成することは第1条件であつて、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素系の有機溶剤は均一溶液を形成しないので使用できない。第2の常圧

での沸点50℃以上200℃以下の条件は合成樹脂成形品の表面に塗布した際の均一な被膜形成性あるいは表面平滑性の優れた架橋硬化被膜を形成させるために重要でかつ必要な要件である。常圧での沸点が50℃未満の場合には被覆材組成物を塗布した後、塗膜から揮発する有機溶剤の潜熱で基材表面が冷却され、そこに空気中の水分が凝結して塗膜の表面平滑性が失われまた200℃をこえる場合には逆に塗膜からの有機溶剤の揮発が非常に遅いため作業性に問題があることと、活性エネルギー線照射工程で残存有機溶剤の揮発逃散と重合による架橋硬化被膜の形成とのバランスがとれないため架橋硬化被膜の均一性、表面平滑性が失われたり、あるいは架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存し被膜が白化するので好ましくない。したがって使用する有機溶剤の沸点としては常圧で50℃以上200℃以下のものである必要があり、より好ましくは60～150℃の範囲のものである。

また使用する有機溶剤の粘度も10センチボ

イズ以下であることが必要であり、10センチボイズをこえる場合には被覆材組成物の粘度が高くなり塗装性や架橋硬化被膜性能を低下させるので好ましくない。

有機溶剤の使用量は前述の単量体混合物(A)5～90重量部に対して95～100重量部(合計100重量部)の範囲がよく、100重量部未満の場合には、被覆材組成物の粘度が高いため塗布作業性に劣り、塗布被膜の膜厚コントロールが困難となつたり、均一な被膜形成性が低下したり、更には架橋硬化被膜の基材との密着性も苛酷な条件下では低下する。一方95重量部をこえる場合には、架橋硬化被膜の膜厚コントロールが困難で表面平滑性が失われ、耐摩耗性が劣つたりして好ましくない。

架橋硬化被膜を形成させる物品によつては、架橋硬化被膜の表面平滑性の極めて高いものが要求されたり、可撓性や被膜の薄さが要求される。そのためには被覆材組成物の粘度を調整して、塗布作業性、塗布被膜の均一性を高め、膜

厚コントロールを容易にすることが実用上極めて重要である。このような場合には単量体混合物中の各成分単量体の配合割合ならびに有機溶剤の使用量を調整して被覆材組成物の粘度をコントロールし、かつ塗布被膜の形成法を目的に応じて選択する必要がある。

使用する有機溶剤の種類としては前述の条件を満足する必要があり、具体的にはエタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ロ-プロピル、酢酸ロ-ブチル、プロピオン酸エチルなどの酸エステル類などがある。これらの有機溶剤は1種を単独で使用するもよく、また混合したものの沸点、成分割合が前述の要件を満たす範囲内であれば、2種以上を混合して使用してもよい。

又特定の目的がありかつ有機溶剤と同じような条件を満たし同じ効果を有するものであればメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、スチレンなどの重合性単量体を有機溶剤の1種として使用することもできる。

これらの有機溶剤は基材となる合成樹脂の種類によつては、透明な目的で使用するものを優先させたり、着色基材の染料を溶出して変色させたり、あるいは基材そのものにクラックを発生しやすくしたりする場合があるので、使用する有機溶剤の種類は表面に架橋硬化被膜を形成させる基材の種類あるいは目的に応じて適宜選択して使用することが望ましい。

本発明において被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化被膜を形成せしめるためには、紫外線、電子線あるいは放射線など活性エネルギー線を照射する必要がある。その中でも紫外線照射による方法は実用的な面からみて最も好ましい架橋硬化方法である。

紫外線を塗布被膜の架橋硬化エネルギー源として利用する場合に被覆材組成物中に紫外線照射によつて重合開始反応を開始しうる光増感剤を加えておく必要がある。このような光増感剤の具体例としては、たとえばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノンなどのカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイドなどのパーオキサイド化合物などが挙げられる。これらの光増感剤は単独で使用してもよいし2種以上組合せて用いてもよい。

アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂などから製造されるシート状成形品、フィルム状成形品、ロッド状成形品ならびに各種射出成形品などが具体例として挙げられる。

これらの成形品の内でもポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などから製造される成形品はその光学的性質、耐熱性、耐衝撃性などの特性を生かして使用される場合が多く、かつ耐摩耗性改良への要求も強いので、これらの成形品は本発明に使用される合成樹脂成形品としては特に好ましいものである。

前記した本発明に使用される各種成形品はそのままでも使用することができるが、必要があれば洗浄、エッチング、コロナ放電、活性エネルギー線照射、染色、印刷などの前処理を施したのもも使用できる。

また合成樹脂成形品に対する前述した被覆材

これら光増感剤の被覆材組成物中への添加量は単量体混合物[A]と有機溶剤[B]の合計100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。あまり多量の添加は架橋硬化被膜を着色させたり、耐侯性の低下などを引き起こすので好ましくない。

又本発明に使用する被覆材組成物には必要に応じて帯電防止剤、界面活性剤あるいは貯蔵安定剤などの添加剤を適宜添加して使用することができる。

次に、上述した被覆材組成物を用いた耐摩耗性合成樹脂成形品の製造は、被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射することによつて製造される。

本発明において耐摩耗性合成樹脂成形品の製造に用いられる合成樹脂成形品としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を問わず各種合成樹脂成形品、例えばポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、

組成物の塗布方法としては刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布あるいは浸漬塗布などの方法が採用される。それぞれの方法には一長一短があり、合成樹脂成形品に対する要求性能あるいはその使用用途によつて適宜その塗布方法も選択する必要がある。例えば目的とする合成樹脂成形品の一部のみに耐摩耗性を付与したい場合には刷毛塗り、あるいは流し塗りが適しており、成形品の表面形状が複雑な場合にはスプレー塗布、成形品が比較的平坦で対称的な場合には回転塗布、成形品の形状がロッドあるいはシート状の場合には浸漬塗布がそれぞれ適している。

被覆材組成物の合成樹脂成形品の表面に対する塗布量としては、被覆材組成物に含まれる単量体混合物[A]の量あるいは目的によつても異なるが、合成樹脂成形品の表面に形成される架橋硬化被膜の膜厚が1~30μmの範囲になるように塗布する必要がある。これに対応する被覆材組成物の塗布量はおよそ1.5~300μlの

塗布被膜になるようにすればよい。

合成樹脂成形品の表面に形成される架橋硬化被膜の膜厚が 1μ 未満の場合には耐摩耗性に劣り、 30μ をこえる場合には硬化被膜が可撓性に劣り、クラックなどが発生しやすくなるために成形品自体の強度低下をきたすことがあるので好ましくない。

被覆材組成物を塗布するに際しての塗布方法としては前記した如く各種方法があるが、それらのなかでも浸漬塗布方法は合成樹脂成形品の形状によつてはある程度制約される面もあるが、塗布作業工程が簡単で被覆材組成物のロスも少なく作業性、あるいは生産性に優れている以外に再現性に優れているなどの利点がある。しかし反面浸漬塗布が可能でかつその利点を生かすためにはこれに使用する被覆材には次のような条件が満たされることが必要である。

すなわち、被覆材の粘度が低く浸漬による塗布被膜形成性に優れていること、塗布被膜の膜厚コントロールが可能でかつ再現性に優れてい

ること、被覆材の粘度の経時変化がなく貯蔵安定性に優れていることなどが要求される。

本発明に使用する被覆材組成物は、 25°C でのその粘度が 10 センチポイズ以下の場合、これらの要件を満足しかつ耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに基材との密着性などに優れた透明な架橋硬化被膜が形成され、浸漬塗布に優れた適応性を有する被覆材である。

また表面に架橋硬化被膜を形成させた合成樹脂成形品の用途によつては、硬化被膜を形成させた後に適当な加熱下で曲げ加工を行なつたり、切断ならびに穴あけなどの切削加工を行なつたり、部品取付時にあるいは使用中に大きい変形歪みに加わつたりなどの苛酷な条件にも耐えることが要求される。このような場合には、架橋硬化被膜自体の可撓性ならびに基材樹脂との密着性などの特性に優れていることが当然必要であるが、第2の因子として硬化被膜の膜厚がある。すなわち膜厚としては薄いもの程好ましい。

が、反面極度に薄くなると耐摩耗性が低下するのでそのバランスを考慮して、このような場合には架橋硬化被膜の膜厚が $1\sim 9\mu$ の範囲にあることが好ましい。

従来の多官能(メタ)アクリレート単量体あるいはその混合物を架橋硬化被膜形成材として利用する技術レベルにおいては、耐摩耗性に優れかつ表面平滑性、膜厚均一性ならびに透明性、被膜外観などに優れた上記のような薄い範囲の架橋硬化被膜を合成樹脂成形品の表面に形成させることは不可能であつた。

ところが本発明に用いられる被覆材組成物において、 25°C の粘度が 10 センチポイズ以下となるように調製された被覆材組成物を浸漬塗布法によつて合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化せしめることにより、耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性、被膜外観ならびに基材との密着性に優れた $1\sim 9\mu$ の薄い範囲の透明な架橋硬化被膜を形成させることが可能となつた。これは本発明の最も重要な点の1つである。

活性エネルギー線を照射する工程では、合成樹脂成形品表面に塗布された被覆材に活性化エネルギー線を照射して硬化せしめられるが、より好ましくは、活性エネルギー線で架橋硬化を行なう前に特定の条件下に置いて合成樹脂成形品表面に塗布した被覆材の被膜中に含まれる有機溶剤(B)を 50 重量%以上揮発させた後、活性エネルギー線を照射した方がよい。有機溶剤 50 重量%以上含有した塗布被膜に活性エネルギー線を照射すると有機溶剤の種類によつて架橋硬化被膜の表面平滑性が損われたり、被膜に気泡が発生したり、あるいは架橋硬化被膜に有機溶剤が残存したり、被膜が白化したりなどの現象を生じ好ましくない。

塗布した被膜を架橋硬化せしめるために、セノンランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯又は超高圧水銀灯などの光源から発せられる紫外線又は通常 $20\sim 2000\text{KV}$ の電圧加速器から取り出される電子線、 α 線、 β 線、 γ 線などの放射線などの活性エネルギー線を

射しなければならない。実用性あるいは作業性からみた場合、照射光源としては紫外線が最も好ましい。

活性エネルギー線を照射する雰囲気としては通常窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下が好ましいが、紫外線によつて架橋硬化せしめる場合には光増感剤の種類を変えたり、あるいは2種以上の増感剤を組合せて用いることによつて、照射雰囲気中の酸素含有量がある程度高い場合にも十分に架橋硬化被膜を形成させることも可能である。又雰囲気温度としては必要性に応じて加温あるいは冷却などの操作を行なつてもよい。

増感剤を組合せて用いる場合はベンゾインアルキルエーテル又はその誘導体とベンゾフェノン又はその誘導体との組合せ、あるいはベンゾフェノン又はその誘導体とベンジル又はその誘導体の組合せが有効である。

本発明の方法によつて製造される表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は、表面平滑

×…… 軽くこすつてもその表面にひどく傷がつく(基材樹脂と同程度)

(2) 密着性

架橋硬化被膜に対するクロスカット—セロテープ剝離テスト。すなわち被膜に1mm間かくに基材に達する被膜切断線を、縦、横それぞれに1/1本入れて1mm²の目数を100個つくり、その上にセロテープを貼りつけ、急激にはがす。このセロテープの操作を同一個所所で3回くり返す。

○…… 3回くり返しても架橋硬化被膜の剝離目なし

△…… 3回くり返した後の剝離目の数1〜50個

×…… 3回くり返した後の剝離目の数51〜100個

(3) 可撓性(最大曲げ角度)

厚さ2mmのシート状成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させ、これから巾6mm、長さ5cmの短冊状の試験片を切り出し、この短冊の

特開昭53-102936(10)

性と美観に優れ、かつ表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性に極めて優れたものである。更に表面に形成された架橋硬化被膜は透明で可撓性を有する均一な被膜であり、基材との密着性は極めて優れ、苛酷な条件、環境下においても被膜の剝離、亀裂がおこらず、有機窓ガラス、照明器具カバー、反射鏡、鏡、眼鏡用レンズ、サングラス用レンズ、光学用レンズ、時計用レンズなどの用途に極めて有用である。

以下実施例によつて本発明の内容を更に詳細に説明する。なお実施例中の評価は次のような方法で行なつた。

(1) 耐摩耗性

a) 表面硬度…… JISK 5651-1966 に準じた鉛筆硬度

b) 擦傷テスト…… #000のステールワールによる擦傷テスト

○…… 軽くこすつてもその表面にほとんど傷がつかない

△…… 軽くこするとその表面に少し傷がつく

両端から力を加えて曲げ変型歪を与え、被膜にクラックが発生したときの試験片の水平面からの角度を求める。これが「最大曲げ角度」でこの角度が大きい程被膜の可撓性がよい。

(4) 折り曲げ試験

表面に架橋硬化被膜を形成させた成形品を手で折り曲げ、成形品が切断破損する直前まで被膜にクラックが発生しないか(合格)、するか(不合格)の試験。

(5) サーマル、サイクル試験

表面に架橋硬化被膜を形成させた成形品を65℃の温水に1時間浸漬した後ただちに0℃の水に10分間浸漬し、つづいて80℃で1時間熱して乾燥する。これを数回くり返した後で各種試験を行なう。

実施例1

第1表に示すような被膜材組成物を調製し、これに厚さ2mmのメタクリル樹脂製キャスト成形板を浸漬した後0.5cm/secの速度でゆつくりと引上げ成形板の表面に該組成物の塗布被膜を

形成せしめた。これを40℃に保ち窒素ガスを流通した石英筒内に入れ、3分間保持した後、そのままの状態に塗布成形板の両面20mmの距離から高圧水銀灯(100W、ウシオ電気製)の光線を10分間照射して成形板の表面に架橋硬化被膜を形成せしめた。得られた結果を第1表に示す。

第 1 表

実験番号	被覆材組成物(重量部)		塗布被膜の形成性	架橋硬化被膜の性状		成形品の耐摩耗性		硬化被膜の密着性	成形品の可撓性(最大曲げ角度)	サマルサウル5回	
	単量体混合物(A)	有機溶剤(B)		膜厚(μ)	平滑性、均一性	鉛筆硬度	スチールウール擦傷テスト			鉛筆硬度	密着性
1 (実施例)	SE4A *1 8 TMPTA *2 20 C ₄ -DA *3 12	イソプロピルアルコール 60	良好	6	平滑性、均一性とも良好	7H	○	○	26~28°	7H	○
2 (比較例)	SE4A 8 TMPTA 20	イソプロピルアルコール 72	良好	5	"	8H	○	×	11~13°	8H	×
3 (比較例)	SE4A 2 TMPTA 4 C ₄ -DA 34	イソプロピルアルコール 60	良好	6	"	2H	△~×	○	27~29°	2H	○
4 (比較例)	C ₄ -DA 40	イソプロピルアルコール 60	良好	6	"	H	×	○	31~33°	H	○
5 (比較例)	SE4A 8 TMPTA 20 C ₄ -DA 12	なし	不良	20~40	平滑性不良で流れ模様があり、膜厚差大	7H	○	△~○	7~8°	7H	×~

ペンジンイソブチルエーテルは被覆材組成物100重量部に対していずれも2重量部加えた。

*1 SE4A ペンタエリスリトールテトラアクリレート

*2 TMPTA トリメチロールプロパントリアクリレート

*3 C₄-DA 1,4-ブタンジオールジアクリレート

この結果から明らかな如く、本発明の方法（実験番号1）によつて得られたものは、各種性能にバランスのとれた成形品が得られているが、単量体混合物の組成割合が異なつたり、有機溶剤を併用しない本発明以外のものは、密着性、可撓性、耐久性に劣つたり（実験番号2）、あるいは耐摩耗性に劣つたり（実験番号3及び4）、被膜の平滑性、均一性、可撓性、密着性、耐久性などに劣つたり（実験番号5）してバランスのとれた成形品は得られない。

実施例2

ペンタエリスリトールテトラアクリレート / 20重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート / 60重量部ならびに1,6ヘキサンジオールジアクリレート / 20重量部を混合して単量体混合物[A]を得た。これにベンゾインイソブチルエーテル20重量部及びエタノールを第2表に示したような種々の割合に混合して均一な被覆材組成物を得た。

これに厚さ2mmのメタクリル樹脂製キャスト

成形板を浸漬した後0.5 cm/secの速度でゆつくりと引上げ成形板の表面に該被覆材組成物の塗布被膜を形成せしめた。これに実施例1で行なつたと全く同様な方法で紫外線を照射して成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。各種性能を評価した結果を同じ第2表に示した。

第 2 表

実験番号	被覆材組成物 (重量部)		被覆材組成物 の粘度 センチポイズ 25℃	塗布被膜 の形成性	架橋硬化被膜 の性状		成形品の耐摩耗性		硬化被膜 の密着性	成形品の 可撓性 (最大曲 げ角度)	サマルサイクル5回後	
	単量体混 合物[A]	エタノール			膜厚 (μ)	平滑性	鉛筆硬度	スチールワール 擦傷テスト			鉛筆硬度	密着性
1 (実施例)	10	90	3.1	良好	3.3	良好	6H	○	○	38~40°	6H	○
2 (")	20	80	3.6	"	4.5	"	7~8H	"	"	33~35°	7~8H	"
3 (")	30	70	4.0	"	5.6	"	8H	"	"	28~30°	8H	"
4 (")	50	50	5.5	"	6.5	"	"	"	"	23~25°	"	"
5 (")	60	40	6.5	"	7	"	"	"	"	18~20°	"	"
6 (")	70	30	12.0	"	13~14	"	"	"	"	10~12°	"	"
7 (")	80	20	15.5	"	16~17	"	"	"	"	9~10°	"	"
8 (")	85	15	25.0	"	17~18	"	"	"	"	"	"	"

この結果から明らかな如く得られた成形品はいずれも表面平滑性に優れており、とりわけ浸漬塗布法では架橋硬化被膜の膜厚のコントロールが比較的容易であり、又膜厚が 9μ 以下の場合には上下の膜厚差がなく可撓性にも優れていることがわかる。

実施例 3

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 40重量部、ペンタグリセロールトリアクリレート 25重量部、1,6ヘキサンジオールジアクリレート 20重量部、イソプロピルアルコール 15重量部およびベンゾインエチルエーテル 2重量部を混合して均一な被覆材組成物 A ならびに該組成物 A にイソプロピルアルコール 90重量部、ベンゾインエチルエーテル 1.8重量部を混合して被覆材組成物 B を調製した。

一方回転駆動体を装備した石英筒内の回転板の上に厚さ 2mm 、直径 6cm の円板状のメタクリル樹脂射出成形品を回転軸の中心に成形品の中心がくるように回転板上に動かないように貼り

つけ、この成形品の上面中央部に上記の被覆材組成物約 1g 程度を流した後、ただちに回転板を第3表に示したような回転速度で回転させ成形品の上部表面に被覆材組成物を回転塗布した。次いで回転数を5回転/分の速度におとし、ゆつくり回転させながら酸素ガスを30分間放流させた後、そのままの状態を保ちながら石英筒外なめ上方より 100W 高圧水銀灯を15分間照射して成形品の上部表面に架橋硬化被膜を形成させた。

各種性能を評価した結果を第3表にまとめて示した。なおダイシユタツト衝撃強度は、成形品から $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ の長方形の試験片を切り出し、架橋硬化被膜を形成させた面から衝撃を加えてその衝撃強度を測定した(BS-1330に準じて測定した)。

第 3 表

実験番号	使用した被覆材組成物	成形板の回転数 (rpm)	架橋硬化被膜の膜厚 μ	成形品の耐摩耗性		硬化被膜の密着性	ダイシユタツト衝撃強度 (kg-cm/cm^2)
				鉛筆硬度	スチールワーム試験テスト		
1 (実施例)	組成物 A	2,000	11.5	8H	○	○	6
2 (")	"	2,500	10.0	8H	○	○	6
3 (")	"	3,000	7.5	8H	○	○	7
4 (")	組成物 B	500	4.0	8H	○	○	8
5 (比較例)	組成物 A	500	38.0	8H	○	○	2
6 (")	組成物 B	3,000	0.6	2H	△	○	8

この結果から明らかな如く、本発明のものは優れた性能を示すが、本発明外で架橋硬化被膜の膜厚が 30μ よりこえるものは衝撃強度が大きく低下し、逆に膜厚が 1μ 未満のものは耐摩耗性に劣る。

実施例 4

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 10重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 10重量部、1,4ブタンジオールジアクリレート 10重量部、第4表に示すような有機溶剤 70重量部およびベンゾインイソブチルエーテル 25重量部を混合して均一な被覆材組成物を得た。

これに厚さ 2mm のメタクリル樹脂キャスト成形板を浸漬塗布した後、実施例1と全く同様にして成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させた。この成形品の評価結果を第4表に示した。

表 4

実験番号	使用した有機溶剤の種類	溶剤の沸点(°C)	塗布被膜の形成性	架橋硬化被膜の性状	成形品の鉛筆硬度	硬化被膜の密着性
1 (実施例)	n-プロピルアルコール	97.2	良好	表面平滑で外観良好	8H	○
2 (比較例)	エチルエーテル	34.6	微細な水滴が表面に散在し不均一	表面に凹凸が認められ、外観不良	8H	△
3 ()	安息香酸ブチル	250.3	良好	被膜が乳白色となり不透明で外観不良	7H	△~×

極めて優れ、硬化被膜の膜厚は6μであつた。表面の鉛筆硬度は8Hで被膜の密着性はクロスカットセロテープテストでも剝離しなかつた。又サーマルサイクル試験を5回くり返した後も耐摩耗性、被膜の密着性とも変化は認められなかつた。

実施例6

ペンタエリスリトールテトラアクリレート20重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート10重量部、1,4ブタンジオールジアクリレート10重量部、プロピオン酸エチル60重量部およびベンゾインイソプロピルエーテル2重量部からなる被覆材組成物を厚さ3mm、半径6cm、高さ5cmの円錐状メタクリル樹脂射出成形品の外面にスプレー塗布し、塗布被膜の平均膜厚が25μ程度になるような被膜を形成せしめた。これを25℃の室温に30分間放置した後、窒素雰囲気中で被覆面約30cmの距離から2KWの高圧水銀灯を20秒間照射して、該成形品の外面に平均膜厚10μの架橋硬化被

特開 昭53-102936(14)

この結果から明らかな如く、本発明に使用する以外の有機溶剤(常圧での沸点が50℃未満あるいは200℃をこえるもの)を使用した場合は、架橋硬化被膜の表面平滑性あるいは外観が劣るとともに硬化被膜の密着性も劣っている

実施例5

ペンタエリスリトールテトラアクリレート6重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート15重量部、1,4ブタンジオールジアクリレート9重量部、n-ブチルアルコール70重量部ならびにベンゾインイソブチルエーテル2重量部からなる被覆材組成物を厚さ2mmの板状ポリカーボネート成形品を浸漬して塗布被膜を形成させた。

これを窒素ガスを流通した石英筒内に入れ、そのまま20分間放置した後、塗布成形板の両面より20cmの距離にある100Wの高圧水銀灯からの光線を石英筒外より10分間照射してポリカーボネート成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。得られた成形品の表面平滑性は

膜を形成させた。

得られた成形品の表面の耐摩耗性は鉛筆硬度で8H、スチールワール擦傷テストでも優れた性能を有していた。硬化被膜の密着性はクロスカットセロテープテストで剝離する個所がなく、またサーマルサイクル試験5回後も変化は認められなかつた。

実施例7

ペンタエリスリトールテトラアクリレート20重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート10重量部、ジエチレングリコールジアクリレート5重量部、イソプロピルアルコール55重量部、キシレン10重量部を混合して均一な溶液とした。更にこれに光増感剤としてベンゾインイソブチルエーテル0.4重量部、ベンゾインエチルエーテル0.4重量部ならびにベンゾフェノン1.2重量部よりなる増感剤混合物を溶解させて被覆材組成物を得た。

この被覆材組成物を厚さ2mmのメタクリル樹脂セルキャスト成形板を浸漬し、2mm/secの等

速度でゆつくりと引き上げ成形品の表面に塗布被膜を形成させた。

この被覆成形板を、2 KW の高圧水銀灯 2 本を対向させ、窒素ガスを流して室内の酸素濃度を 5 μ に保つた高出力対向紫外線照射ボックス内に搬送できる駆動体にとりつけた。次いでボックス内での紫外線照射時間が 10 秒になるようにセットし、駆動体を動かし照射ボックスを通過させ、成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。得られた成形品の表面平滑性、表面外観は極めて優れたものであり、各種性能を評価した結果は次の通りであつた。

評 価 項 目	結 果
1) 架橋硬化被膜の膜厚	5 μ
2) 耐摩耗性	鉛筆硬度 8H、スチールワール擦傷テスト ○
3) 硬化膜の密着性	クロスカットセロテープ試験 ○
4) 折り曲げ試験	合格
5) サーマルサイクル 5 回後の耐摩耗性	鉛筆硬度 8H、スチールワール擦傷テスト ○
6) サーマルサイクル 5 回後の被膜の密着性	クロスカットセロテープテスト ○
7) サーマルサイクル 5 回後の折り曲げ試験	合格

実施例 8

直径 1.5 cm、長さ 3 cm の円筒状の ABS 樹脂射出成形品の上部円形状の表面に光増感剤を含んでいない以外は実施例 3 実験番号 1 ~ 3 で用いたと全く同じ被覆材組成物を刷毛塗布して、およそ 20 μ 前後になるような塗布被膜を形成させた。その後 20 分間以上放置した後、この

成形品の表面を窒素ガスでおおいながら電子線加速器からの線量率 10⁶ rad/秒の電子線を 10 秒間照射して成形品の表面の 1 部分に架橋硬化被膜を形成させた。架橋硬化被膜の厚さは 1.5 ~ 1.9 μ であつた。この成形品の被膜を形成させた部品の表面の光沢は非常に優れ、鉛筆硬度 6H で被膜の密着性もクロスカットセロテープテストで剝離する個所がなかつた。

実施例 9

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 10 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート 15 重量部、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート 10 重量部、メチルメタアクリレート 45 重量部、n-ブチルアルコール 20 重量部およびベンゾインイソブチルエーテル 2 重量部よりなる被覆材組成物をポリアリルグリコールカーボネート樹脂製レンズ (CR-39 製レンズ) を浸漬し、ゆつくりと引き上げて、該レンズの表面に被覆材組成物を浸漬塗布した。これに実施例 1 で行なつたと全く同様にして紫

外線を照射して同時に両面から 300 W の遠赤外線を最初の 2 分間照射してレンズの表面に 6 μ の架橋硬化被膜を形成せしめた。得られた成形品の表面は平滑性、密着性にすぐれ、又表面の鉛筆硬度は 8H と高いものであつた。

実施例 10

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 5 重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート 10 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート 10 重量部、エチレングリコールジアクリレート 10 重量部、メタクリル酸メチル 5 重量部、イソプロピルアルコール 40 重量部、キシレン 20 重量部およびベンゾインエチルエーテル 2 重量部を混合して均一に溶解させた被覆材組成物を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして架橋硬化被膜を形成させた成形品を得た。

この成形品の表面平滑性は優れ、硬化被膜の膜厚は 5.5 μ であつた。又鉛筆硬度は 8H で硬化被膜の密着性もすぐれたものであつた。